

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :C08L 69/00, C08J 11/06 // (C08L 69/00,
51:06)

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/13322**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

18. Mai 1995 (18.05.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/01242

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Oktober 1994 (21.10.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 38 282.7

10. November 1993 (10.11.93) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BUNA
GMBH [DE/DE]; D-06258 Schkopau (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NAGEL, Marion [DE/DE];
Reinefarthstrasse 99, D-06217 Merseburg (DE). GRUBER,
Klaus [DE/DE]; Wachtelweg 70, D-06128 Halle (DE).
GERECKE, Jochen [DE/DE]; Hibiskusweg 8, D-06122
Halle (DE). WULFF, Dirk [DE/DE]; Lüneburger Bogen
10, D-06126 Halle (DE). STUDE, Joachim [DE/DE]; Kurt-
Tucholsky-Strasse 8, D-04279 Leipzig (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BUNA GMBH; D-06258 Schkopau
(DE).(81) Bestimmungsstaaten: BG, BR, CA, CZ, FI, HU, JP, KP, KR,
NO, PL, RO, RU, SK, US, europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SHOCK-RESISTANT POLYCARBONATE REGENERATES

(54) Bezeichnung: SCHLAGZÄHE POLYCARBONAT-REGENERATE

(57) Abstract

Shock-resistant polycarbonate regenerates produced from polycarbonate waste, particularly in the form of shredded compact discs with the usual lacquer and metal constituents, are obtained by the addition of 0.1 to 20 %, and preferably 1 to 10 % (in relation to the overall mass of regenerate) of a functionalised olefinic solid-phase graft product consisting of an olefinic spinal polymer of the following composition: 70 to 100 wt % C₂-C₄ olefin units and 0 to 30 wt % vinyl ester, or acrylate- or methacrylate units such as polyethylene (HDPE, LDPE, LLDPE), isotactic polypropylene, ethylene- and/or propylene copolymers (EPM, EVA); to this is grafted a mixture of 1 to 10 parts by weight of functional monomer(s) from the series of α , β -ethylenically unsaturated mono- and/or dicarboxylic acids of anhydrides thereof and 0 to 10 parts by weight (per 100 parts by weight of spinal polymer) of comonomer(s) from the series of vinyl compounds without functional groups and/or with functional groups of low reactivity.

(57) Zusammenfassung

Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate aus Polycarbonat-Abfallmaterialien, insbesondere in Form von zerkleinerten Compactdiscs mit den üblichen Lack- und Metallanteilen, werden erhalten durch Zusatz von 0,1 bis 20 %, vorzugsweise 1 bis 10 %, bezogen auf die gesamte Regeneratmasse, eines funktionalisierten olefinischen Festphasenpfropfproduktes, bestehend aus einem olefinischen Rückgratpolymer der Zusammensetzung 70 bis 100 Masse-% C₂- bis C₄-Olefineinheiten und 0 bis 30 Masse-% Vinylester oder Acrylat- bzw. Methacrylateinheiten, wie z.B. Polyethylen (HDPE, LDPE, LLDPE), isotaktisches Polypropylen, Ethylen- und/oder Propylencopolymere (EPM, EVA), auf welches eine Mischung aus 1 bis 10 Massenteilen Funktionsmonomer(en) aus der Reihe des α , β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und 0 bis 10 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile Rückgratpolymer, Comonomer(en) aus der Reihe der Vinylverbindungen ohne funktionelle Gruppen und/oder mit funktionellen Gruppen von geringer Reaktivität gepfropft ist.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

1 Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate

Die Erfindung betrifft schlagzähe Polycarbonat-Regenerate aus Polycarbonat-Abfallmaterialien, insbesondere in Form von zerkleinerten lackbeschichteten und metallbedampften Compactdisks.

Polycarbonate (PC) zählen aufgrund ihres - im Vergleich zu den Standardkunststoffen - sehr hohen und ausgewogenen Eigenschaftsniveaus mit zu den am meisten verwendeten Konstruktionsplasten.

Deshalb erscheint es besonders für PC-Abfälle, sowohl aus dem internen Produktionsablauf als auch für gebrauchte PC-Artikel, sinnvoll, diese einer Verwertung durch Werkstoff-Recycling zuzuführen.

Formteile aus dem PC-Rezyklat eignen sich u.a. für Anwendungen in der Fahrzeugtechnik, für verschiedene Transportbehälter sowie spezielle Gehäuse (... Kunststoffe 82(1992)9, S. 743).

20

Chemisch betrachtet sind Polycarbonate Polykohlenensäureester von zumeist aromatischen (phenylenischen) Diolen mit Verknüpfung der Kohlenwasserstoffbausteine über -O-CO-O-Gruppierungen. Aus der Vielzahl der möglichen Bisphenole hat besonders das 2,2-(4,4'-Dihydroxydiphenyl)-propan, das sog. Bisphenol A, auch unter der Bezeichnung Dian bekannt, eine vorrangige technische Bedeutung hinsichtlich seines Umsatzes mit Phosgen zur Erzeugung von PC mit gewichtsmittleren Molmassen \bar{M}_w von 10.000 bis 200.000, vorzugsweise von

30 20.000 bis 80.000

(Lapp, M., Plaste u. Kautschuk 37(1990)11, 361).

Im weiteren Sinne werden zu den Polycarbonaten nicht nur die durch Substitution des Bisphenols A durch andere Bisphenole, gegebenenfalls durch ihre verschiedenen halogenierten und alkylierten (methylierten) Derivate, bzw. durch andere

- 2 -

1 Diole, sondern auch die durch Austausch des Phosgens durch andere Chloride von Dicarbonsäuren erhaltenen Polyester-carbonate gerechnet

(Lapp, M., Plaste u. Kautschuk 37(1990)11, S. 361-365;

5 Schnell, M. "Chemistry and Physics of Polycarbonats", New York, London, Sidney, Interscience Publishers 1964).

Von den Haupteinsatzgebieten für PC verzeichnet der Bereich Optische Speichermedien seit einigen Jahren überproportionale
10 Steigerungsraten. Der vorhandene Compactdisk (CD)-Markt, nicht zuletzt aufgrund neuer höherwertiger Speicheranwendungen, expandiert weiter

(Kircher, K., Kunststoffe 80(1990) 10, S. 1113-1117;

... plaste europe, October 1992, S. 598-601).

15

Andererseits fallen aufgrund dieser Entwicklung, insbesondere wegen der durch die hohen Qualitätsanforderungen
20 bedingten hohen Ausschußquoten sowie des hohen moralischen Verschleißes der CD's, jährlich mehrere Tausend t PC-Abfallmengen an, die zwar fast ausschließlich aus einem hochwertigen Konstruktionsplast bestehen, aber wegen ihrer spezifischen Verunreinigungen bisher keiner befriedigenden Wieder-
25 verwendung zugeführt worden sind.

Besonders die prozentual recht geringen ursprünglich aufgedampften Aluminiumanteile sowie die Lackbestandteile im CD-Mahlgut sind für die starke Absenkung der mechanischen Kennwerte, vor allem der Zähigkeit, verantwortlich
30 (s. Tab. 1, Spalte 2 u. 3: PC-Rezyklat in Gegenüberstellung mit einem PC-Primärgranulat, welches die genannten Verunreinigungen nicht aufweist).

Versuche, die genannten Fremdstoffe, insbesondere die das
35 Bruchverhalten des Polymermaterials äußerst negativ beeinflussenden Metallverunreinigungen sowie den größten Lackan-

- 3 -

1 teil, abzutrennen, z.B. mittels Herausfiltern aus der Schmelze
(Schmelzefiltration), führen ebenso, wie Versuche, die stören-
den Fremdstoffe herauszulösen, nicht zum gewünschten Ergebnis.
Diese Methoden sind darüber hinaus unwirtschaftlich, wie
5 es für oberflächenbeschichtete Materialien auf Basis
technischer Thermoplaste allgemein zu verzeichnen ist
(Schalles, H., Kunststoffe 81(1991)4, S. 295).

Auch die Verwendung solcher "verunreinigten" PC-Regenerate
10 als begrenzter Zusatz für PC-Primärmaterialien zur Herstellung
opaker Formteile ist wegen der störenden Wirkung der genannten
Verunreinigungen nicht gangbar.

Als eine technisch-technologisch vertretbare Alternative
sollte deshalb der Zusatz solcher Komponenten zum Rezyklat
15 sein, die in der Lage sind, den negativen Einfluß der
Verunreinigungen auszuschalten bzw. zumindest stark zu
reduzieren.

Hierfür bietet sich - in Anlehnung an die Ausrüstung von
PC-Primärmaterial bzw. überwiegend aus solchem bestehenden
Blends (PC/Polyester, PC/ABS u.a.) - die breite Palette an
20 verfügbaren Verträglichmachern/Schlagzähmodifikatoren an
(Lemmers, J., "Verträglichmacher für Kunststoffe", in:
Menges/Michaeli/Bittner, Recycling von Kunststoffen,
Carl Hanser Verlag, München, Wien 1992, S. 229-242;
Witt, W., Kunststoffe 79(1989)3, S. 247-250).

25

Bekannt ist die Schlagzähmodifizierung von PC, in vielen
Fällen auch in Form einer breiten PC/Polybutylenterephthalat-
(PBT)-Blendzusammensetzung, mit Dienkautschuken, einschließ-
lich verschiedenen pfropfmodifizierten "dienhaltigen" Elasto-
30 meren, die außerdem für die entsprechenden gefüllten und/oder
verstärkten Polymersysteme neben einer hohen Schlagzähigkeit
eine insgesamt verbesserte (einfachere) Verarbeitbarkeit
sichern können (DE 3920332; DE 1569448, DE 1694173;
DE 2237419; DE 2264269, DE 2343609, DE 2348377, DE 2659338;
35 DE 2726256; US 3130177; US 4257937, US 4264437).

- 4 -

1 Nachteilig sind solche ungesättigten "dienhaltigen" Modifikatoren wegen ihrer geringen Witterungs- und Alterungsbeständigkeit.

Des weiteren werden als PC-Schlagzähkomponente besonders
5 olefinische Polymere bzw. Elastomere, wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetatanteilen (VAC) zwischen 5 und 85 Masse-%, einmal EVA-Polymere mit $VAC \leq 40$ Masse-% (DE 3227028), auch in Kombination mit einem kautschukelastischen Pfropfpolymer (DE 3227029; JP 60203668), und zum anderen
10 die direkt zu den Elastomeren gehörenden EVA mit $VAC > 40$ Masse-%, vorzugsweise solche mit 70 bis 85 Masse-% VAC (auch als VAE-Produkte bezeichnet, E.P. 0258663), verwendet. Besonders für PBT/PC-Blends bringt der Zusatz von in der Festphase hergestellten pfropfmodifizierten EVA (VAC von
15 5 bis 25 Masse-%) einen deutlichen (Kerb-)Schlagzähigkeitsanstieg (DD 290431).

Für spezielle Anwendungsfälle ist auch die Modifizierung mittels hydrolysierter EVA-Produkte (20 bis 60 Mol-% Ethylen-
20 einheiten), im allgemeinen mit hohem Hydrolysegrad ≥ 95 Mol-% und Konzentrationen zwischen 0,1 und 20 Masse-%, bekannt (DE 3725287).

Unter Verwendung von Glycidylmethacrylat oder von ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten als Pfropfmonomere
25 erhaltenen funktionalisierten Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren (EPDM) kann auch PC schlagzäh ausgerüstet werden (EP 0327699; WO 88/07065).

Das gleiche wird erreicht mit Ethylen-Acrylat-Acrylsäure-
30 Terpolymeren, wobei günstigerweise die sauren Endgruppen vorher durch Zink oder ein anderes Kation neutralisiert worden sind (US 4174358).

Die obengenannte Anwendung der bekannten Schlagzähmodifikatoren basiert ausnahmslos auf "sauberem" PC-Primärmaterial
35 bzw. Blends aus solchem mit Polyestern oder anderen Thermo-
plast-Komponenten.

- 5 -

1 Eine erfolgversprechende Anwendung auf verunreinigtes PC-Material bzw. PC-Abfälle, wie z.B. auf CD-Zusammensetzungen mit Metall- und Lackanteilen, ist bisher nicht bekannt.

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, in wirtschaftlich vertretbarem Maße Recyclingmaterial von PC-Abfällen, insbesondere von CD's mit üblicher Lackbeschichtung und mit aufgedampfter Aluminium- oder einer anderen Metallschicht, zur Verfügung zu stellen, das durch geeignete Zusätze so modifiziert worden ist, daß es ein Kennwertniveau, ähnlich dem von PC-Primärmaterial, mit Ausnahme der Transparenz, erreicht.

Erfindungsgemäß besteht der Zusatz zum PC-Recyclingmaterial aus einem funktionalisierten Pfropfprodukt, bestehend aus einem olefinischen Rückgratpolymer, modifiziert durch Festphasenpfropfung mit einer Mischung aus 1 bis 10 Massenteilen Funktionsmonomer(en) aus der Reihe der α, β -ethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und 0 bis 10 Massenteilen Comonomer(en) aus der Reihe der unpolaren Vinylverbindungen und/oder polaren Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen geringerer Reaktivität auf 100 Massenteile olefinisches Rückgratpolymer.

Die Konzentration des Zusatzes an funktionalisiertem Polymeren beträgt 0,1 bis 20, vorzugsweise 1,0 bis 10 Masse-%, bezogen auf die gesamte PC-Regeneratmasse.

Die Rückgratpolymeren des olefinischen Festphasenpfropfproduktes bestehen aus Homo- und/oder Copolymerisaten mit C_2 - bis C_4 -Olefineinheiten, insbesondere Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), im allgemeinen zwischen 0,90 und 0,94 g/cm³, lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), im allgemeinen zwischen 0,91 und 0,96 g/cm³, Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), im allgemeinen zwischen 0,94 und 0,98 g/cm³, isotaktisches Polypropylen (PP), Ethylen-Propylen-Copolymeren der Zusammensetzung 5 bis 95 Masse-% Ethylen-

- 6 -

- 1 und 95 bis 5 Masse-% Propyleneinheiten (EPM), Ethylen-copolymere mit einem bis zu 30 Masse-% einpolymerisierten Anteil an Vinylestern gesättigter C_2 - bis C_6 -Carbonsäuren, vorzugsweise Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA),
- 5 Ethylen-Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester-Copolymere der Zusammensetzung 70 bis 99 Masse-% Ethyleneinheiten und 1 bis 30 Masse-% Einheiten an C_1 - bis C_8 -Estern der Acryl- und/oder Methacrylsäure, vorzugsweise Ethylacrylat-, n-Butylacrylat- und/oder Methylmethacrylateinheiten.

10

Die bevorzugten Funktionsmonomere zur Festphasenpfropfung sind Acrylsäure, Methacrylsäure sowie Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, von denen 1 bis 10 Massenteile, vorzugsweise 3 bis 7 Massenteile, auf 100 Massenteile

15 Rückgratpolymer gepfropft sind.

Als Comonomere werden - bevorzugt in gleicher Konzentration wie das Funktionsmonomer - vor allem unpolare Vinylaromaten, insbesondere Styren und/oder α -Methylstyren, und weiterhin

20 polare Vinylmonomere mit funktionellen Gruppen geringerer Reaktivität, insbesondere (Meth-)Acrylate wie Ethyl-, n-Butylacrylat bzw. Methylmethacrylat, verwendet.

Eine besonders wirksame PC-Rezyklat-Schlagzähhausrüstung wird

25 bei Verwendung von Modifikatoren auf Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatanteil von 5 bis 30 Masse-% und einer Dichte zwischen 0,90 und 0,95 g/cm³ (EVA - 5/30) mit einem aufgepfropften Anteil von 2 bis 10 Massenteilen Acrylsäure sowie von 2 bis 10 Massenteilen

30 Styren, bezogen auf 100 Massenteile EVA - 5/30, bei Berücksichtigung eines Acrylsäure/Styren-Massenverhältnisses von 2 zu 1 bis 1 zu 2, vorzugsweise von 1 zu 1, erreicht.

- 7 -

- 1 Das schlagzäh modifizierte PC-Abfall- oder -Sekundärmaterial, welches einer für PC-Primärmaterial üblichen Wiederverwendung zugeführt werden soll, insbesondere in Form von zerkleinertem und mittels o.g. erfindungsgemäßen Festphasenpfropfprodukten
5 ausgerüstetem, unter üblichen Bedingungen schmelzecompon- dierten CD-Material, enthält im allgemeinen die ursprünglich den CD's zu Grunde liegenden "Verunreinigungen", so vor allem 0,01 bis 5,0 Masse-%, vorzugsweise 0,03 bis 2,0 Masse-%, eines aufgedampften Metalls, vorzugsweise Aluminium,
10 0,01 bis 10,0 Masse-%, vorzugsweise 0,05 bis 5,0 Masse-%, eines Lackes auf Basis der bekannten Lackbeschichtungssysteme, vorzugsweise auf Alkyd-, Silikon-, Acrylat- oder Polyurethan- harzbasis, und kann weiterhin bis zu ca. 5,0 Masse-% weitere Verarbeitungs- und Anwendungshilfsstoffe, wie Stabilisatoren,
15 Antioxidantien, Gleitmittel und dergleichen, enthalten. Die Schlagzähmodifizierung des zerkleinerten PC-Sekundär- materials kann auf den bekannten Schmelzecompondiereinrich- tungen, insbesondere den bekannten Doppelschneckenextrudern und -knetern, durchgeführt werden. Dabei ist es unerheblich,
20 ob die beiden Hauptkomponenten, das "verunreinigte" PC-Sekun- därmaterial im wesentlichen in granularer und/oder blättchen- und/oder schuppenförmiger und/oder in ähnlicher Form und der spezielle erfindungsgemäße Schlagzähmodifikator in pulveriger und/oder granularer oder einer anderen Form,
25 separat über getrennte Wägeeinrichtungen oder in Form einer einzigen Vormischung über eine Waage der Schmelzecompon- diereinrichtung zudosiert werden. Die verwendeten olefinischen Schlagzähmodifikatoren werden mittels der Festphasenpfropfpolymerisation (DD 275161,
30 DD 275159, DD 275160, DD 300977, DD 266358, DE 4123972) her- gestellt.

Mittels erfindungsgemäßer Schlagzähmodifizierung von spezi- fisch verunreinigten PC-Sekundärmaterialien bzw. -Abfällen,
35 insbesondere CD-Materialien, ist es auf überraschende Weise gelungen, durch Zusatz einer wirtschaftlich vertretbaren

- 8 -

- 1 Menge (1 bis 10 Masse-%) eines mittels Festphasenpfropf-
polymerisation hergestellten speziellen funktionalisierten
Olefinpolymeren, das durch einen vom Rückgratkorninnern zur
-kornoberfläche verlaufenden positiven Gradienten an funktio-
5 nellen (chemisch reaktiven) Gruppen charakterisiert ist,
die "störenden" Fremdstoffe in einer solchen feindispersen
Form zu umhüllen und zu verteilen, daß - im Unterschied zu
unmodifiziertem, verunreinigtem PC-Regenerat - ein sprunghaf-
ter Anstieg des mechanischen Niveaus, insbesondere der
10 Schlag- und Kerbschlagzähigkeit, resultiert (s. Tab. 1,
Spalten 10 bis 13 im Vergleich zu Spalte 3), der ausreicht,
um den auf dieser Grundlage erhaltenen opaken Werkstoff für
eine Reihe hochwertiger Halbzeuge und technischer Fertigteile
zuführen zu können. Demgegenüber wird durch Zusatz von in
15 wäßriger und/oder organischer flüssiger Phase und besonders
in der Schmelze pfropffunktionalisierten EVA und anderen
üblichen olefinischen (Rückgrat-)Polymeren, insbesondere
Polyethylenen, Polypropylenen sowie Co- und Blockcopolymeren
mit insgesamt ≥ 50 Masse-% Ethylen- und/oder α -Olefinein-
20 heiten, keine vergleichbare Anhebung des mechanischen Niveaus
des PC-Rezyklates erreicht, wie es durch nachfolgendes Aus-
führungsbeispiel aufgezeigt wird (Tab. 1, Vergleichs-
Regranulate in Spalten 4 bis 8).

- 9 -

1 Ausführungsbeispiel

Ein zerkleinertes CD-Material auf Basis eines Bisphenol
5 A-PC mit einer Molmasse \bar{M}_w von 30.000 und einer üblichen
Harzbeschichtung von 30 μm sowie einer ursprünglich aufge-
dampften Aluminiumschicht von 3 μm , letztere in Form von
Flittern mit durchschnittlicher Länge von 0,5 bis 5 mm in
zerkleinertem CD-Material, wird unter Zusatz von 5 bis 10
10 % Modifikator, bezogen auf die gesamte Regeneratmasse,
auf einem Doppelschneckenextruder (Durchmesser D: 43 mm,
Länge: 38 D) unter Zugrundelegung eines für die Schlagzäh-
ausrüstung von PC mittels Schmelzecom-poundierung üblichen
Fahrregimes compoundingiert.

15 Folgende Modifikatoren werden eingesetzt:

- Vergleichsmodifikatoren (Mod.Vgl.)

- | | | |
|----|---------------|--|
| 20 | * Mod. Vgl. 0 | EVA (14 Masse-% VAC), unmodifiziert
Dichte = 0,935 g/cm ³ |
| 25 | * Mod. Vgl. 1 | schmelzemaleiniertes EPM
(Zusammensetzung in Masse-%: 64 Ethy-
len-/34,4 Propylen-/1,6 aufgepfropfte
MSA-Einheiten) |
| 30 | * Mod. Vgl. 2 | schmelzecarboxyliertes EVA
(Zusammensetzung in Masse-%: 84 Ethy-
len-/13,7 VAC-/2,3 aufgepfropfte
Acrylsäureeinheiten) |
| 35 | * Mod. Vgl. 3 | schmelzemaleiniertes olefinisches
Blockcopolymer SEBS
(Zusammensetzung in Masse-%: 28,5 Poly-
styren-Endblock-/70 Ethylen/Butylen-
Mittelblock-/1,5 aufgepfropfte MSA-
Einheiten) |

- 10 -

1 - erfindungsgemäße Modifikatoren

- 5 * TPEV (AS/St) mittels Festphasenpfropfung carboxylier-
 tes EVA (14 Masse-% VAC) unter Verwendung
 einer Mischung aus 5 Massenteilen
 Acrylsäure (AS) und 5 Massenteilen Styren
 (St) auf 100 Massenteile EVA
- 10 * TPEV (AS) mittels Festphasenpfropfung carboxylier-
 tes EVA (14 Masse-% VAC) unter Verwendung
 von 3 Massenteilen AS auf 100 Massenteile
 EVA
- 15 * TPPP (AS/St) mittels Festphasenpfropfung carboxylier-
 tes isotaktisches PP (Dichte: $0,91 \text{ g/cm}^3$)
 unter Verwendung einer Mischung aus
 6 Massenteilen AS und 4 Massenteilen
 St auf 100 Massenteile PP

20 Im einzelnen sind in Tabelle 1 nachfolgende PC-Materialien
unterschiedlicher Zusammensetzungen (unter gleichen Be-
dingungen im Doppelschneckenextruder compoundiert)

- PC-Primärmaterial (Spalte 2)
- 25 - PC-Rezyklat (Sekundärmaterial in Form von zerkleinerten
CD's) (Spalte 3)
- 6 verschiedene modifizierte PC-Regenerate auf Basis
von 90 bis 95 Masse-% PC-Sekundärmaterial unter Ver-
wendung, teilweise in zwei verschiedenen Konzentrationen,
30 der Vergleichsmodifikatoren Mod. Vgl. 0 (Spalte 4)
Mod. Vgl. 1 bis Mod. Vgl. 3 (Spalten 5-9)
- 4 erfindungsgemäße PC-Regenerate auf Basis von 93 bzw.
95 Masse-% PC-Sekundärmaterial unter Verwendung von 5 bzw.
7 Masse-% funktionalisiertes Festphasenpfropfprodukt als
35 Schlagzähmodifikator (Spalten 10 bis 13)

- 11 -

1 ausgeprüft worden. Von den insgesamt ermittelten Kennwerten sind zur anwendungstechnischen Beurteilung besonders das Zähigkeits/Steifigkeits- (a_k/E_b -) Verhältnis sowie die Wärmeformbeständigkeit (VST/A 50) heranzuziehen, welche für 5 die erfindungsgemäßen PC-Regenerate einen deutlichen Vorteil aufweisen. Anhand der Kennwert-Gegenüberstellung wird deutlich, daß allein die erfindungsgemäßen PC-Regenerate (PC-Rezyklate unter Verwendung der Festphasenpfropfprodukte Mod. TPEV und Mod. TPPP) den Einsatzkennwerten von PC-Primär- 10 material sehr nahe kommen.

Die in der Spalte 1 der Tabelle 1 aufgeführten Kennwert-Abkürzungen bedeuten:

15	MFR	Schmelzindex (240 °C/5 kg Auflagegewicht) in (g/10 min) nach DIN 53735
	a_n (23 °C)	CHARPY-Schlagzähigkeit bei + 23 °C und
	a_n (-20 °C)	- 20 °C in (kJ/m ²) nach ISO 179
20	a_k (23 °C)	CHARPY-Kerbschlagzähigkeit bei + 23 °C und
	a_k (-20 °C)	- 20 °C in (kJ/m ²) nach ISO 179
	σ_z	Zugfestigkeit in (N/mm ²) nach DIN 53455
25	E_b	Biege-Elastizitäts-Modul in (N/mm ²) nach DIN 53457
	VST/A 50	VICAT-Erweichungstemperatur in (°C) nach DIN ISO 306
30	VS	Verarbeitungsschwindung in (%) nach DIN 16901

1 Patentansprüche

1. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate aus Polycarbonat-
5 Abfällen, insbesondere aus zu rezyklierenden, im allgemei-
nen ursprünglich lackbeschichteten und metallbedampften
Compactdisks, gekennzeichnet durch den Zusatz von 0,1
bis 20 %, bezogen auf die gesamte Regeneratmasse, eines
funktionalisierten olefinischen Festphasenpfropfproduktes,
10 bestehend aus einem olefinischen Rückgratpolymer der Zu-
sammensetzung 70 bis 100 Masse-% C₂- bis C₄-Olefineinheiten
und 0 bis 30 Masse-% Vinylester von gesättigten C₂- bis
C₆-Carbonsäuren oder C₁- bis C₈-Ester der Acrylsäure oder
Methacrylsäure, auf welches eine Mischung aus 1 bis 10
15 Massenteilen eines Funktionsmonomers oder -monomergemi-
sches aus der Reihe der α,β -ethylenisch ungesättigten
Mono- und/oder Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydride und
0 bis 10 Massenteilen, bezogen auf 100 Massenteile Rück-
gratpolymer, eines Comonomers oder mehrerer Comonomerer
20 aus der Reihe der Vinylverbindungen ohne funktionelle
Gruppen und/oder mit funktionellen Gruppen von geringer
Reaktivität gepfropft ist.
- 25 2. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1,
gekennzeichnet durch den Zusatz eines funktionalisierten
olefinischen Festphasenpfropfproduktes in einer Konzen-
tration von 1,0 bis 10 %, bezogen auf die Regeneratmasse.
- 30 3. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 und
2, gekennzeichnet durch den Zusatz eines funktionali-
sierten olefinischen Festphasenpfropfproduktes, wobei
das Rückgratpolymer des Festphasenpfropfproduktes ver-
35 zweigtes Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE) und/oder

- 1 lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) und/oder
Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE) ist.
- 5 4. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 und
2, gekennzeichnet durch den Zusatz eines funktionalisier-
ten olefinischen Festphasenpfropfproduktes, wobei das
Rückgratpolymer des Festphasenpfropfproduktes isotakti-
sches Polypropylen (PP) und/oder ein Ethylen-Propylen-
10 Copolymer der Zusammensetzung 5 bis 95 Masse-% Ethylen-
und 95 bis 5 Masse-% Propyleneinheiten (EPM) ist.
5. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 und
15 2, gekennzeichnet durch den Zusatz eines funktionali-
sierten Festphasenpfropfproduktes, wobei das Rückgrat-
polymer des Festphasenpfropfproduktes ein Ethylen-
Vinylacetat-Copolymer der Zusammensetzung 70 bis 99
Masse-% Ethylen- und 1 bis 30 Masse-% Vinylacetateinheiten
20 (EVA) ist.
6. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 und
2, gekennzeichnet durch den Zusatz eines funktionali-
25 sierten Festphasenpfropfproduktes, wobei das Rückgrat-
polymer des Festphasenpfropfproduktes Ethylen-Ethylacrylat-
Copolymer und/oder Ethylen-n-Butylacrylat-Copolymer
und/oder Ethylen-Methylmethacrylat-Copolymer der Zusammen-
setzung 70 bis 99 Masse-% Ethylen- und 1 bis 30 Masse-
30 % Acrylat- bzw. Methacrylateinheiten ist.

- 1 7. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 bis
6, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels Festphasen-
pfropfpolymerisation aufgepfropften Funktionsmonomeren
Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder Maleinsäure
5 bzw. Maleinsäureanhydrid sind.
8. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 bis
7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels Festphasen-
10 pfropfpolymerisation aufgepfropften Comonomeren Styren
und/oder α -Methylstyren sind.
9. Schlagzähe Polycarbonat-Regenerate nach Anspruch 1 bis
15 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels Festphasen-
pfropfpolymerisation aufgepfropften Comonomeren Ethyl-
und/oder n-Butylacrylat und/oder Methylmethacrylat sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No

PCT/DÉ 94/01242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08L69/00 C08J11/06 //(C08L69/00,51:06)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 472 064 (BAYER) 26 February 1992 see claims 1,2 see page 6, line 17 - line 48 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 1995

Date of mailing of the international search report

16.02.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Puymbroeck, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/DE 94/01242

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0472064	26-02-92	DE-A- 4026475	27-02-92
		JP-A- 4233967	21-08-92
		US-A- 5202374	13-04-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L69/00 C08J11/06 //(C08L69/00,51:06)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 472 064 (BAYER) 26. Februar 1992 siehe Ansprüche 1,2 siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 48 -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Januar 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16.02.95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Puymbroeck, M

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Personales Aktenzeichen

PCT/DE 94/01242

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

